

Fig. 13.11.

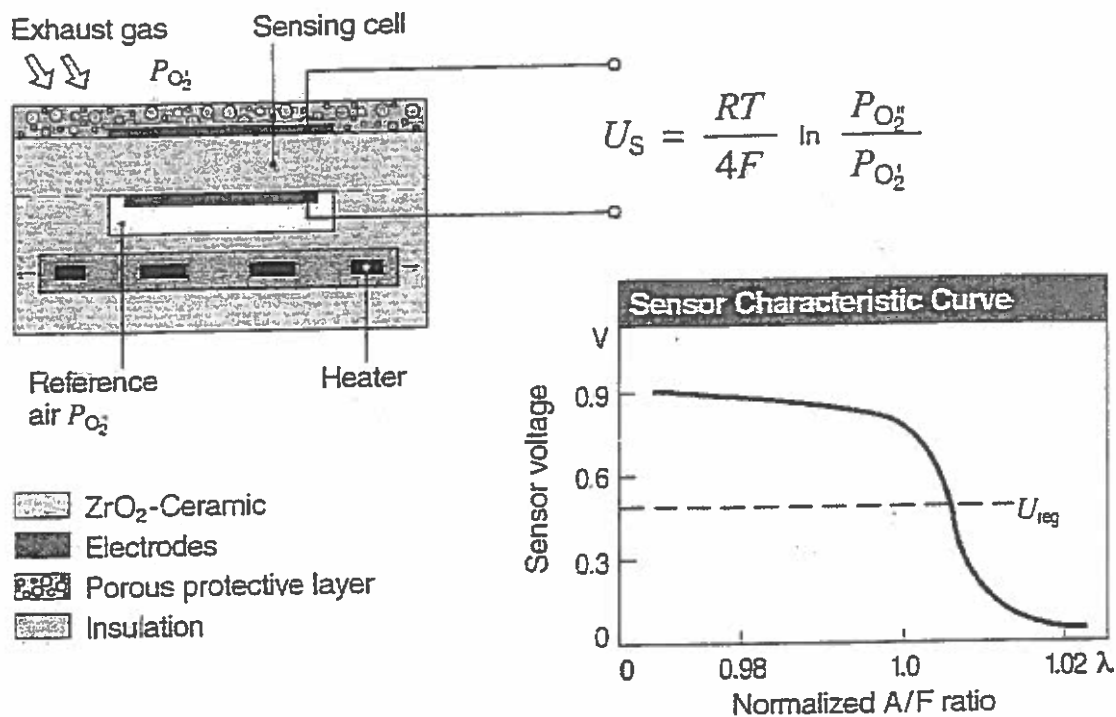
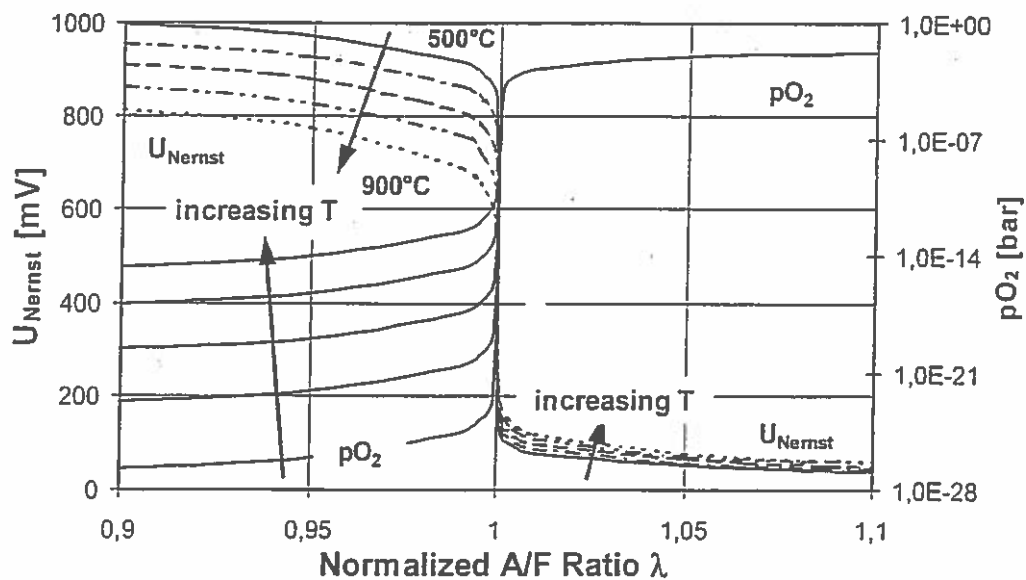


Fig. 1. Basic principle of the  $ZrO_2$  Nernst-type oxygen sensor [4].



**L'ASSORBIMENTO E L'EMISSIONE  
DI RADIAZIONI ELETTROMAGNETICHE  
DA PARTE DELLE MOLECOLE**

**A. Munari**

## L'assorbimento e l'emissione di radiazioni elettromagnetiche da parte delle molecole.

L'emissione e l'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche da parte delle molecole avviene con un meccanismo del tutto simile a quello visto per gli atomi: il fenomeno è causato da un cambiamento dello stato energetico della molecola e la conseguente variazione di energia  $\Delta E$  è legata alla frequenza della radiazione assorbita (od emessa) dalla nota relazione:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (1)$$

che può essere scritta in termini del *numero d'onde*  $\bar{\nu}$ :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{hc} \quad (2)$$

Tuttavia occorre considerare che, rispetto agli atomi, le molecole possono cambiare la loro energia in una maggiore varietà di modi: non solo vi possono essere transizioni di elettroni tra orbitali, ma le molecole possono anche cambiare l'energia di rotazione e di vibrazione e anche tali fenomeni possono provocare l'emissione o l'assorbimento di radiazione elettromagnetica.

Se si osserva poi uno spettro di emissione o di assorbimento, si nota che l'intensità delle diverse righe è spesso anche molto diversa; talvolta addirittura non risultano osservabili righe che, sulla base della conoscenza dei livelli energetici della molecola, dovrebbero comparire. Tutto ciò deriva dalla popolazione degli stati energetici, cioè dal numero di molecole che si trovano nei diversi stati. Quando un campione costituito da  $N$  molecole si trova alla temperatura  $T$ , il numero di esse  $N_i(E_i)$  che possiedono un'energia  $E_i$  si può calcolare sulla base della *distribuzione di Boltzmann*:

$$N_i(E_i) \propto N e^{-E_i/kT} \quad (3)$$

Consideriamo un altro livello  $E_i'$  (per fissare le idee più basso del precedente): le molecole che possiedono tale energia sono:

$$N_i'(E_i') \propto N e^{-E_i'/kT} \quad (4)$$

Così il rapporto tra le intensità di due righe spettrali derivanti da transizioni che hanno come energia dello stato iniziale rispettivamente  $E_i$  ed  $E_i'$  è dato da:

$$I(E_i)/I(E_i') = N_i(E_i)/N_i'(E_i') = e^{-(E_i - E_i')/kT} \quad (5)$$

Ora, se la differenza  $E_i - E_i'$  è molto maggiore di  $kT$ , sarà  $N_i(E_i) \ll N_i'(E_i')$  e quindi la riga relativa alla transizione che parte dal livello  $E_i$  risulterà molto meno intensa di quella che parte dal livello  $E_i'$ .

Per fissare le idee, consideriamo un insieme di molecole a temperatura ambiente, alla quale  $kT$  vale circa 0.025 eV. Dato che il primo stato elettronico eccitato di una molecola è spesso da 1 a 10 eV al di sopra dello stato fondamentale, il corrispondente spettro di assorbimento mostra righe che derivano da transizioni relative a molecole che si trovano nello stato (elettronico) fondamentale, dato che quelli eccitati risultano molto scarsamente popolati. Lo stesso si può dire per gli spettri

vibrazionali, dato che in tal caso il primo stato eccitato si trova in genere qualche decimo di  $eV$  al di sopra dello stato fondamentale. Per quanto riguarda invece i livelli energetici relativi alle rotazioni molecolari, essi sono in genere separati da intervalli di energia molto piccoli (dell'ordine di  $10^{-3} - 10^{-5} eV$ ) e quindi molti di essi sono occupati a temperatura ambiente: così uno spettro rotazionale di assorbimento mostra righe corrispondenti a transizioni che partono da diversi stati energetici, anche eccitati.

### Rotazioni molecolari

Se prendiamo in esame il caso di una molecola costituita da due atomi, considerata come un corpo rigido, il moto più semplice è quello di rotazione attorno al suo centro di massa. Senza entrare nella derivazione matematica, l'energia cinetica dovuta alla rotazione  $E_r$  è data da:

$$E_r = \frac{L^2}{2I} \quad (6)$$

dove  $I$  è il momento di inerzia della molecola rispetto ad un asse perpendicolare all'asse internucleare, mentre il momento della quantità di moto  $L$  risulta quantizzato secondo l'espressione:

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad \text{con } l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

per cui risulta:

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) = Bhc l(l+1) \quad (8)$$

avendo posto:  $\frac{\hbar^2}{2I} = Bhc$ . In Fig. 1 sono riportati i livelli energetici di rotazione, calcolati secondo la (8). Si possono fare alcune osservazioni:

- i) due livelli adiacenti (caratterizzati da  $l$  e  $l+1$ ) sono separati da una differenza di energia pari a  $\Delta E_r = 2Bhc(l+1)$ , crescente quindi con  $l$ ;
- ii) sono possibili *transizioni* solo tra *stati adiacenti*, dato che vale la regola di selezione  $\Delta l = \pm 1$ , simile a quella valida nel caso delle transizioni elettroniche;
- iii) il fattore  $\frac{\hbar^2}{2I}$  ha valori molto bassi, intorno ai  $10^{-3} - 10^{-5} eV$ , per cui anche a temperatura ambiente una molecola ha un'alta probabilità di trovarsi in uno stato eccitato.

Il numero d'onde della radiazione assorbita (od emessa) è quindi dato da:

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E_r}{hc} = 2B(l+1) \quad (9)$$

per cui i numeri d'onde relativi a tali radiazioni sono separati da uguali (piccoli) intervalli, pari a  $2B$ , come riportato nella Fig. 2, relativa allo spettro di assorbimento di HCl. Dato il basso valore del fattore  $B$ , gli spettri puramente rotazionali (cioè dovuti solamente a transizioni tra stati rotazionali diversi) cadono nella zona delle *microonde* o del *lontano infrarosso*. E' da notare che le intensità

dei diversi picchi sono differenti, dato che, come osservato in precedenza, esse dipendono dalla popolazione degli stati.

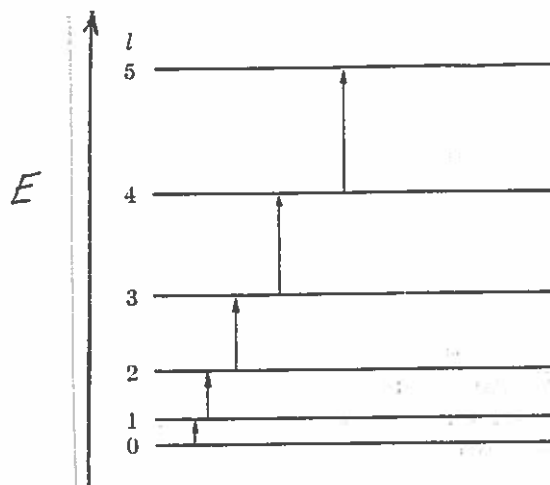


Fig. 1. Livelli energetici degli stati rotazionali di una molecola biatomica.

Per ultimo si deve segnalare che una molecola, per assorbire (od emettere) radiazione elettromagnetica di rotazione, deve possedere un *momento di dipolo elettrico permanente* (come ad es. CO, HCl, ecc.): infatti nel processo di assorbimento il momento di dipolo elettrico della molecola interagisce con il campo elettrico incidente, mentre nell'emissione, la radiazione elettromagnetica è generata dalla rotazione del dipolo. Così le molecole apolari, come  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , ecc., non presentano uno spettro puramente rotazionale.

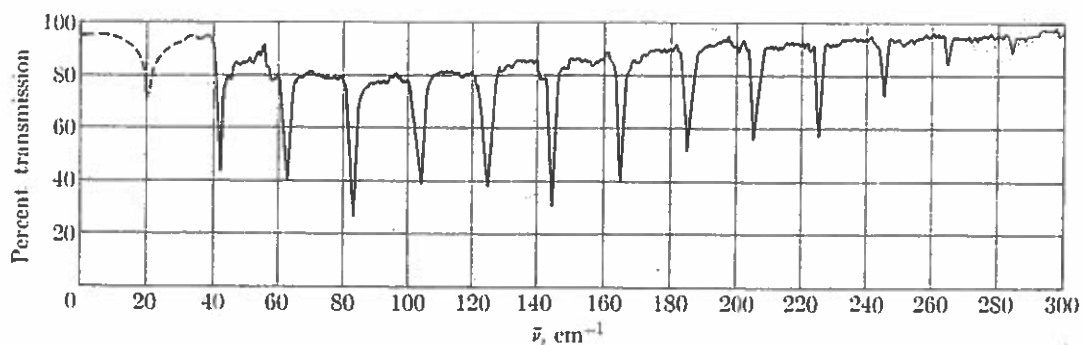


Fig. 2. Spettro rotazionale di assorbimento di HCl in fase gas.

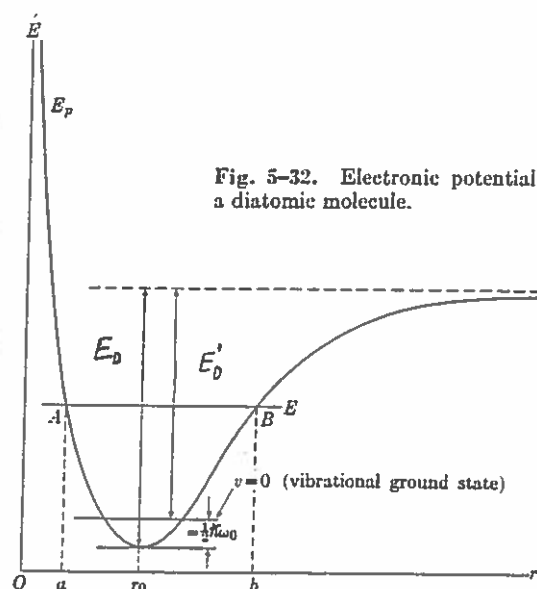
### Vibrazioni molecolari

Sin qui i nuclei della molecola sono stati considerati fissi l'uno rispetto all'altro; in realtà essi sono dotati di un moto oscillatorio relativo ed anche ad esso è legata la possibilità di assorbire (e di emettere) radiazione elettromagnetica. Consideriamo, al solito, una molecola biatomica, per la quale l'andamento dell'energia potenziale è quello riportato in Fig. 3. Il moto (oscillatorio) relativo dei due nuclei può essere descritto secondo la meccanica ondulatoria, considerando il sistema come un

oscillatore armonico (andamento dell'energia potenziale:  $V = \frac{1}{2}k(r-r_0)^2$ ). Si ricava così che i livelli dell'energia vibrazionale sono dati da:<sup>1</sup>

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 \quad \text{con } v = 0, 1, 2, 3, \dots^2 \quad (10)$$

Dove  $\omega_0 = \sqrt{k/\mu}$ , essendo  $\mu$  la *massa ridotta* del sistema. Da tale espressione si vede che i livelli vibrazionali sono ugualmente spazati e che la molecola ha un'energia vibrazionale al punto zero pari a  $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$ : quindi anche nelle condizioni di minima energia (stato fondamentale) i nuclei sono dotati di un'energia cinetica non nulla e quindi l'energia di dissociazione della molecola è data da  $E_d - \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ , dove  $E_d$  è l'energia (in valore assoluto) del punto di minimo.



**Fig. 3. Andamento dell'energia potenziale per una molecola biatomica.**

Per quanto riguarda le transizioni tra stati, responsabili dell'emissione e dell'assorbimento della radiazione elettromagnetica, la regola di selezione è:  $\Delta v = \pm 1$ , per cui l'oscillatore assorbirebbe (ed emetterebbe) radiazione elettromagnetica di un'unica energia (e quindi frequenza) pari a  $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ , che corrisponde a quella dell'oscillatore classico e che, dati i valori di  $\omega_0$ , cade nella *zona dell'infrarosso*. Tuttavia, dato che  $\hbar\omega_0$  è dell'ordine di 0.1 eV, molto maggiore di  $Bhc$ , ad ogni livello vibrazionale corrispondono parecchi livelli rotazionali, come riportato in Fig. 4, dove sono anche illustrate alcune transizioni vibrazionali-rotazionali. E' chiaro quindi che in genere non è possibile osservare uno spettro puramente vibrazionale: infatti una transizione tra due stati vibrazionali coinvolge anche gli stati rotazionali (si parla così di transizioni rotazionali-vibrazionali) ed il corrispondente spettro appare come una *banda*, costituita dall'insieme dei picchi relativi a tutte le possibili transizioni tra i diversi stati rotazionali associati a ciascuno dei due stati vibrazionali.

<sup>1</sup> In realtà, per tener conto del fatto che l'andamento dell'energia potenziale non è esattamente quello parabolico di un oscillatore armonico, nella (10) vengono introdotti uno o più termini correttivi.

<sup>2</sup> Si noti che il parametro  $v$  non ha nulla a che fare con la frequenza  $\nu$  della radiazione emessa od assorbita.



E' importante osservare che nel caso di assorbimenti (od emissioni) che coinvolgano livelli vibrazionali, la molecola deve presentare una variazione del momento di dipolo elettrico a causa della vibrazione.<sup>3</sup> Così le molecole omonucleari come  $H_2$ ,  $Cl_2$ , ecc, non possiedono uno spettro vibrazionale.

Per quanto riguarda le *molecole poliatomiche* (intendendo con tale termine quelle costituite da tre o più atomi), la situazione è più complessa, dato che il moto di vibrazione degli atomi è apparentemente caotico. Infatti tale moto non è armonico semplice, ma può essere tuttavia considerato come dovuto alla sovrapposizione di moti armonici semplici, chiamati *modi normali di*

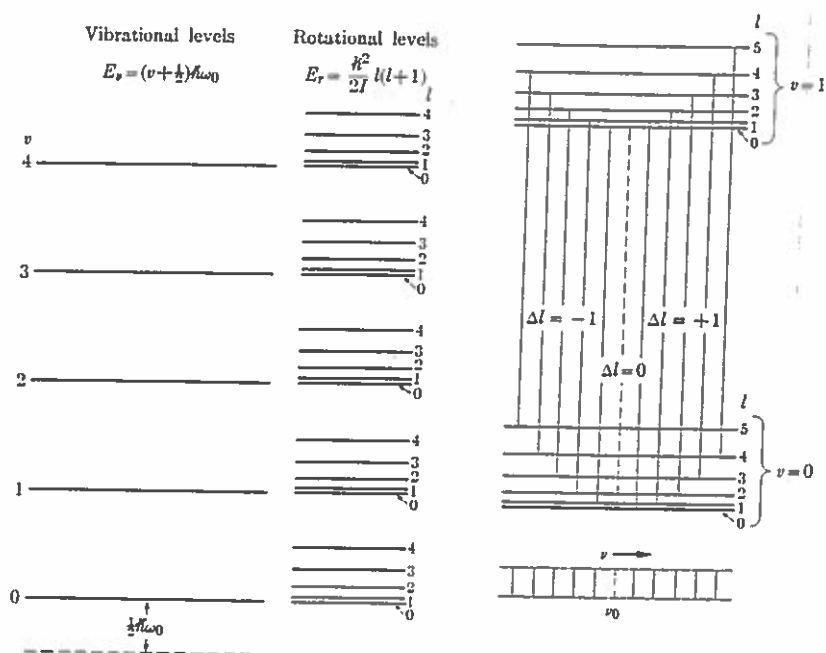


Fig. 4. Livelli energetici relativi agli stati rotazionali e vibrazionali di una molecola e possibili transizioni rotazionali-vibrazionali.

*vibrazione*, in cui tutti (o quasi tutti) gli atomi si muovono di moto armonico semplice, in fase tra loro e con la stessa frequenza. Si potrebbe dimostrare che per una molecola costituita da  $n$  atomi, i modi normali di vibrazione sono  $3n-6$  ( $3n-5$  nel caso di molecole lineari).<sup>4</sup> A ciascun modo corrisponde, in genere, una diversa frequenza. La Fig. 5 mostra i modi normali di vibrazione di  $CO_2$  (molecola lineare) e di  $H_2O$  (angolare). Come accennato, affinché una frequenza sia attiva nello spettro vibrazionale, il corrispondente modo normale deve indurre un dipolo elettrico oscillante nella molecola: di conseguenza in  $CO_2$  la vibrazione 1 (vedi Fig. 5a), di stiramento simmetrico, mantiene la simmetria della molecola (che è apolare) e non induce un momento di dipolo elettrico e quindi essa è inattiva dal punto di vista spettroscopico. La vibrazione 2, di flessione, che è due volte degenera, causa una variazione del momento dipolare e dà luogo quindi ad una banda di assorbimento, centrata a  $667\text{ cm}^{-1}$  (corrispondente ad una lunghezza d'onda  $\lambda = 14.9\text{ }\mu\text{m}$ ); anche il

<sup>3</sup> Non è necessario che la molecola sia dotata di momento di dipolo elettrico permanente; nel caso di molecole apolari è tuttavia necessario che il moto di vibrazione induca un momento di dipolo non nullo: questo è il caso, come vedremo, di  $CO_2$ .

<sup>4</sup> Infatti il numero totale di coordinate necessario per specificare completamente la posizione di una molecola costituita da  $n$  atomi è pari a  $3n$  e quindi i gradi di libertà totali della molecola sarebbero  $3n$ . In generale, tuttavia, la molecola può essere caratterizzata da un moto di traslazione, per cui occorre togliere 3 al numero totale di gradi di libertà (corrispondenti alle 3 coordinate che definiscono la posizione del centro di massa del sistema). Se la molecola è lineare, occorre poi specificare 2 angoli per definirne l'orientazione (gradi di libertà rotazionale), per cui in tal caso i gradi di libertà vibrazionale sono  $3n - 3 - 2 = 3n - 5$ . Nel caso di una molecola non lineare, dato che occorre specificare 3 angoli, i modi di vibrazione risultano  $3n - 3 - 3 = 3n - 6$ .

modo di vibrazione 3, di stiramento antisimmetrico, determina una variazione del momento di dipolo e dà luogo ad una banda di assorbimento a  $2349\text{ cm}^{-1}$  (corrispondente a  $\lambda = 4.26\text{ }\mu\text{m}$ ). Occorre osservare che la frequenza di stiramento è molto più elevata di quella di flessione; è infatti molto più agevole deformare una molecola piegandola che stirandola e quindi la costante di forza  $k$  è più bassa per i modi di flessione.

Per quanto riguarda la molecola di  $\text{H}_2\text{O}$ , i tre modi normali di vibrazione sono illustrati nella Fig. 5b. Si può notare che la vibrazione di flessione 2 è caratterizzata da una frequenza molto più bassa delle altre due, che comportano lo stiramento e la distorsione dei legami.

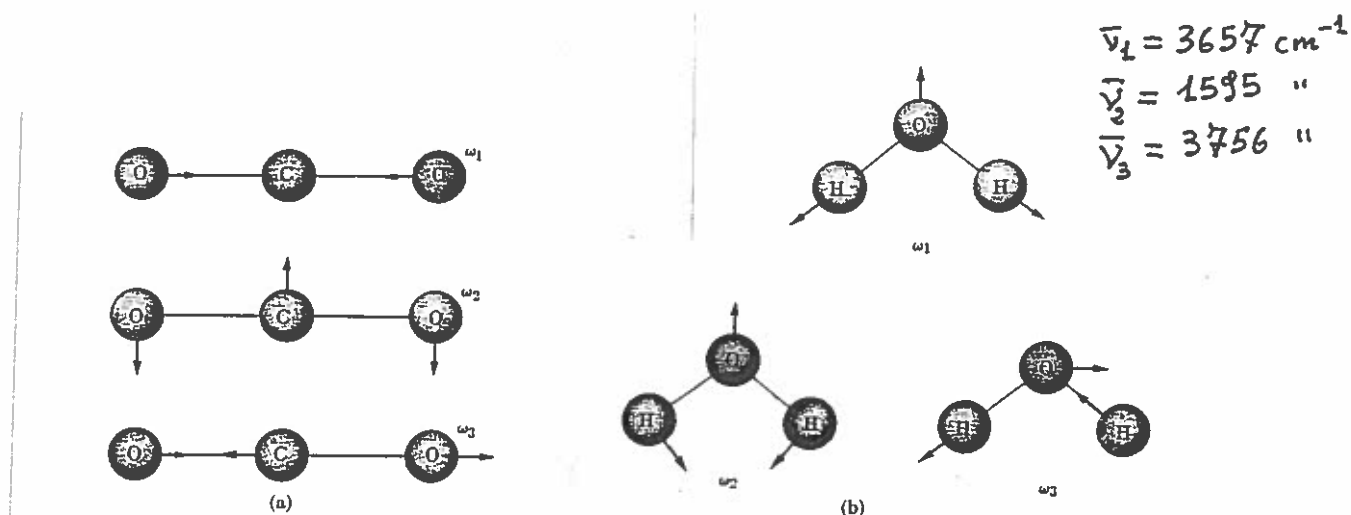


Fig. 5. Modi normali di vibrazione per le molecole di (a)  $\text{CO}_2$  e (b)  $\text{H}_2\text{O}$ .

Un'importante osservazione riguarda le molecole complesse: infatti si osserva che un gruppo di atomi (per fissare le idee pensiamo al gruppo  $-\text{C}-\text{H}$ ) contribuisce al moto di vibrazione complessivo con un suo specifico modo normale di vibrazione, che, entro certi limiti, risulta indipendente dalla struttura chimica della parte restante della molecola. In particolare, al gruppo  $-\text{C}-\text{H}$  corrisponde un numero d'onde di circa  $3000\text{ cm}^{-1}$ , con leggere, ma significative differenze nel caso che la molecola sia alifatica, presenti doppi o tripli legami  $\text{C}-\text{C}$ , oppure sia aromatica, ecc. Da questi brevi cenni risulta evidente che dall'analisi dello spettro di emissione (o di assorbimento) di una molecola si possano ottenere importanti informazioni sulla sua struttura chimica: se ad es. in esso si osserva una radiazione con  $\bar{\nu}$  intorno a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , ciò risulta un indizio della presenza di un legame doppio  $\text{C}-\text{C}$ , mentre un numero d'onde intorno a  $2100\text{ cm}^{-1}$  è caratteristico di un legame triplo  $\text{C}-\text{C}$ . In Tab. 1 sono riportati i numeri d'onde relativi ai principali moti di vibrazione di alcuni comuni gruppi atomici.

Per concludere, esaminiamo dal punto di vista complessivo il caso semplice di una molecola biatomica: ad ogni stato elettronico corrisponde una curva dell'energia potenziale simile a quella valida nel caso di  $\text{H}_2$ , ma con i minimi che in genere non si hanno per lo stesso valore dell'ascissa, come mostrato in Fig. 6. Occorre osservare che due livelli energetici appartenenti a stati elettronici differenti, come già osservato, sono caratterizzati da una differenza di energia dell'ordine di  $1 - 10\text{ eV}$ , per cui la radiazione emessa (od assorbita) cade nel visibile o nell'ultravioletto. Senza entrare nei dettagli, si può dire che una transizione tra stati elettronici diversi è caratterizzata da una serie di bande, ciascuna corrispondente ad una determinata coppia  $\nu'$  e  $\nu''$  (vedi Fig. 6) e da tutti i possibili valori di  $l'$  ed  $l''$  (corrispondenti a tutti i livelli rotazionali associati ad uno stesso livello vibrazionale).

Tab. 1. Numero d'onde (in  $\text{cm}^{-1}$ ) relativo alle principali vibrazioni caratteristiche di alcuni gruppi atomici.

C-H	stretch	2850-2960
C-H	bend	1340-1465
C-C	stretch, bend	700-1250
C=C	stretch	1620-1680
C≡C	stretch	2100-2260
O-H	stretch	3590-3650
C=O	stretch	1640-1780
C≡N	stretch	2215-2275
N-H	stretch	3200-3500
C-F	stretch	1000-1400
C-Cl	stretch	600-800
C-Br	stretch	500-600
C-I	stretch	500

Lo spettro di emissione (o di assorbimento) di una molecola è quindi in genere caratterizzato da una serie di bande nel visibile o nell'ultravioletto, provocate da transizioni tra stati elettronici diversi, e da una serie di bande nell'infrarosso e nella zona delle microonde, provocate da transizioni tra livelli vibrazionali diversi di uno stesso stato elettronico e tra stati rotazionali diversi associati ad uno stesso stato vibrazionale. Gli *spettri molecolari* sono dunque *spettri a bande*, al contrario di quelli *atomici* (si pensi allo spettro di emissione dell'idrogeno), che appaiono come *spettri a righe*.

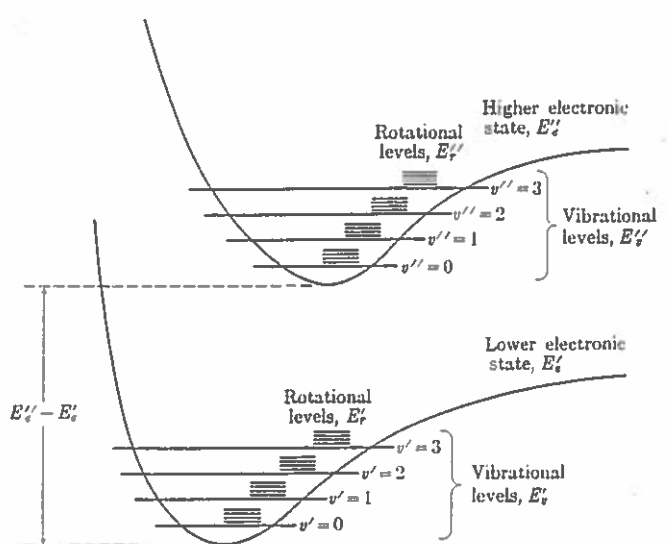
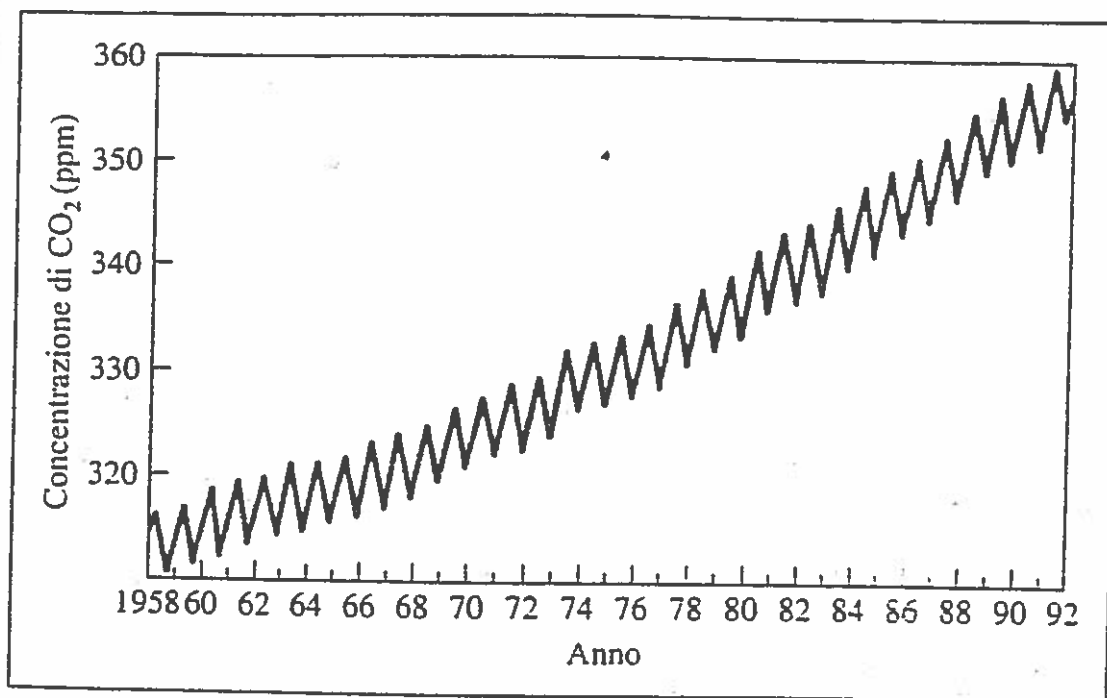
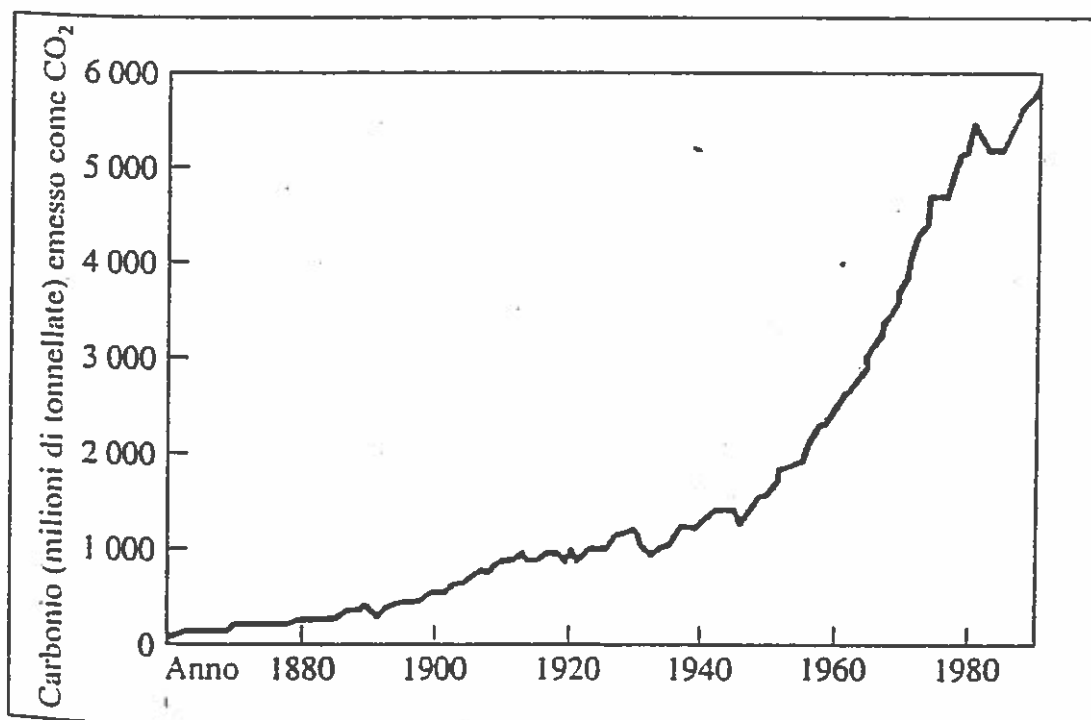


Fig. 6. Livelli energetici vibrazionali e rotazionali associati a due stati elettronici di una molecola biatomica.



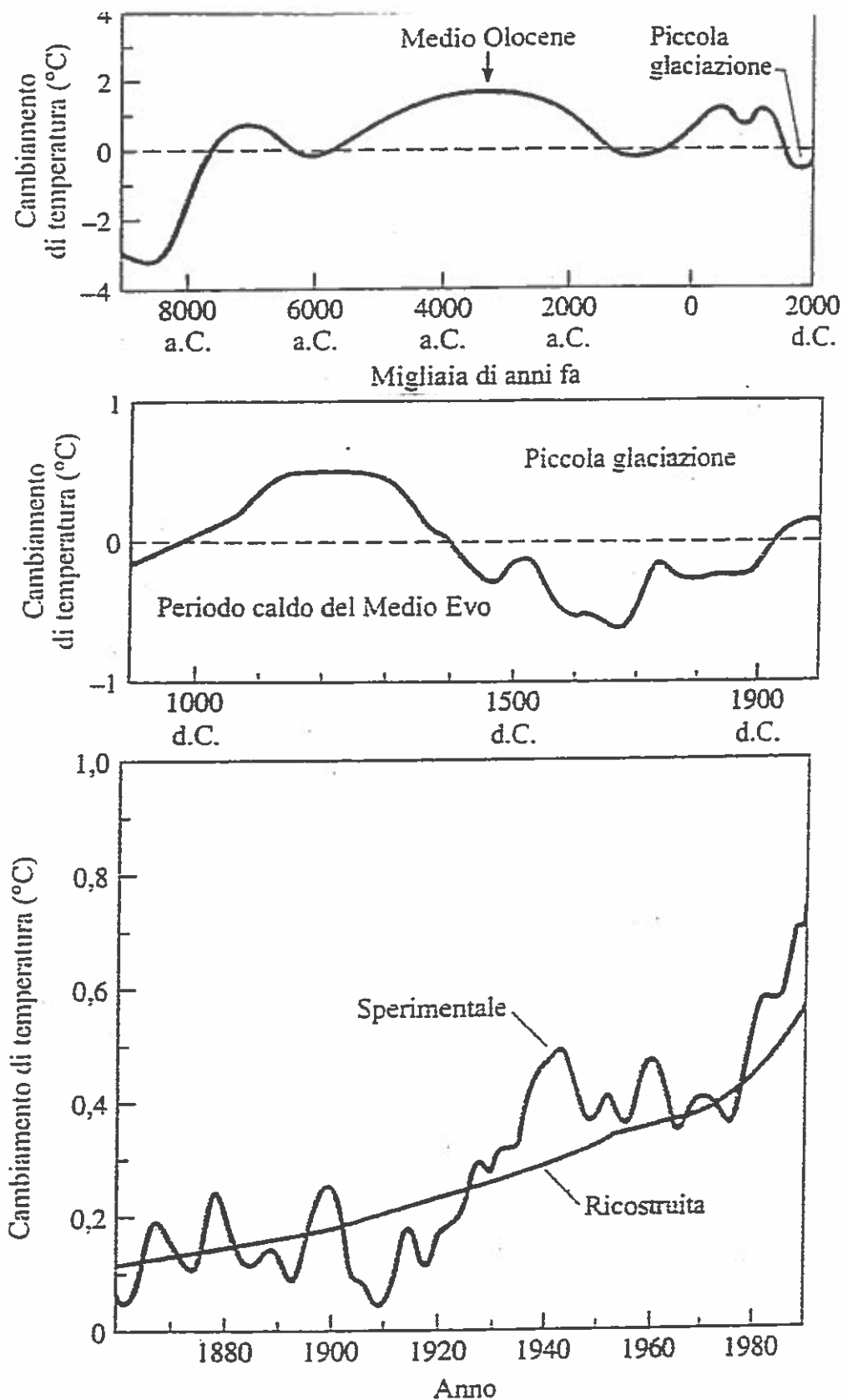
**Figura 4.6**

Variazioni annuali della concentrazione atmosferica di CO<sub>2</sub>. L'aspetto dentellato è dovuto agli effetti stagionali (vedi testo). (Fonte: ridisegnato da B. Hileman, 1992, *Chemical & Engineering News*, Aprile, 27 pp. 7-19.)



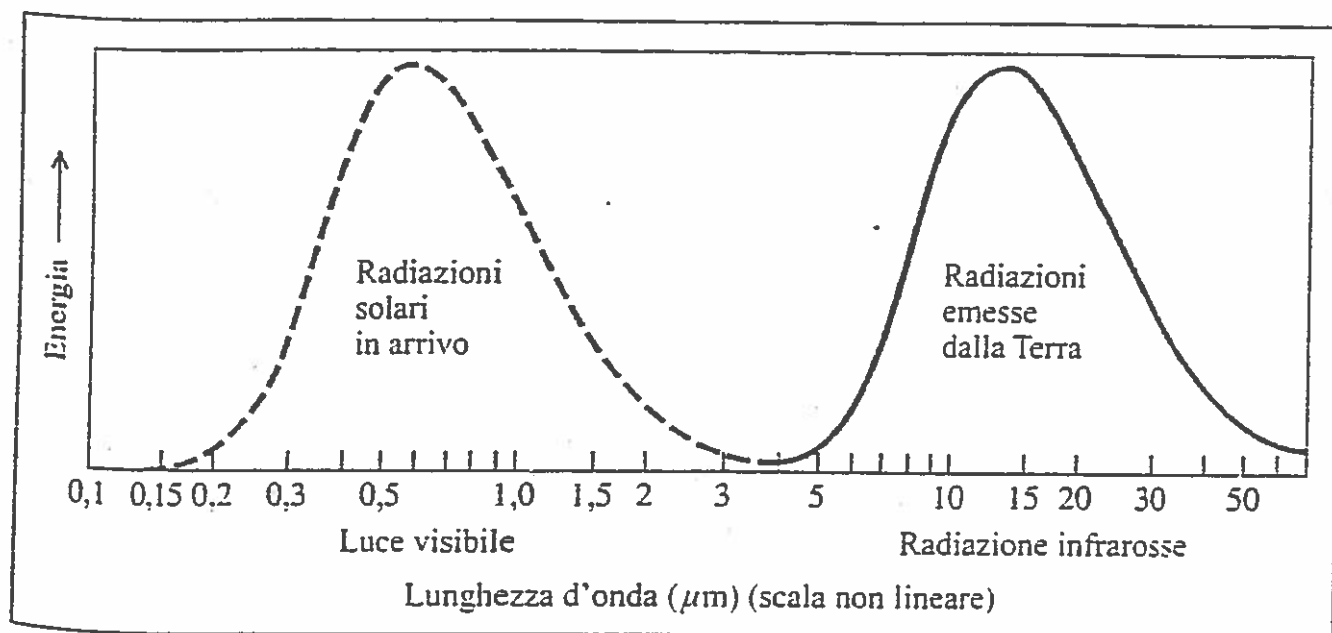
**Figura 4.7**

Contenuto annuo di carbonio presente nelle emissioni di CO<sub>2</sub> provenienti dalla combustione dei combustibili fossili e dalla produzione del cemento. (Fonte: H. Hengeveld, *Understanding atmospheric Change*, State of Environment Report 91-2, Minis-



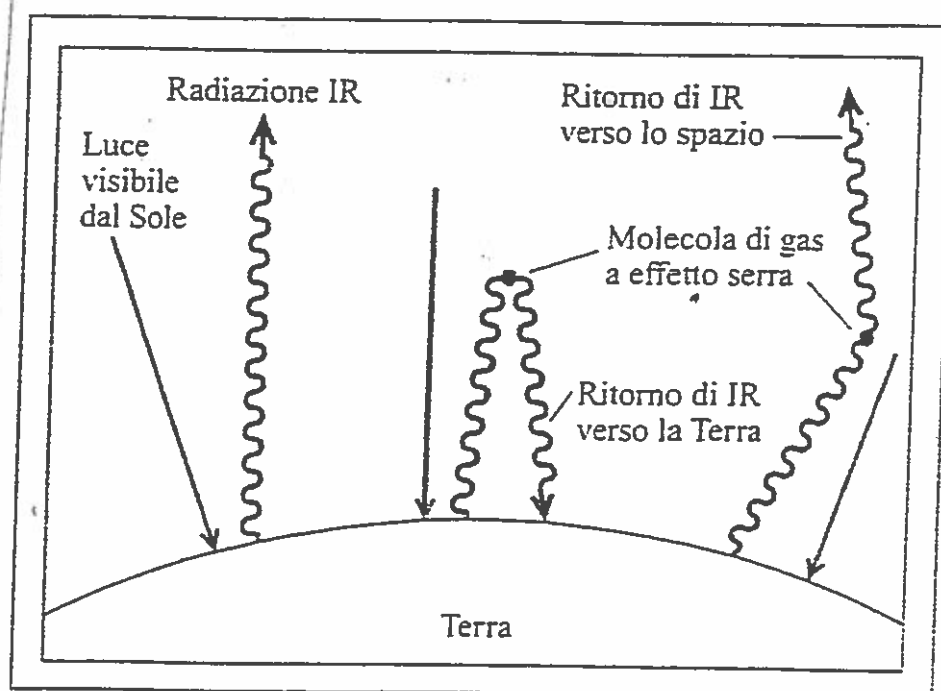
**Figura 4.12**

Variazioni delle temperature medie globali dell'aria negli ultimi 11 000 anni (in alto), negli ultimi 1100 anni (al centro) e dal 1860 al 1990 (in basso). Per quest'ultimo periodo, la curva sottile fluttuante mostra i cambiamenti misurati sperimentalmente, mentre i cambiamenti previsti dovuti alle emissioni di aerosol e dei gas da effetto serra sono mostrati dalla curva più spessa. (Fonte: in alto e al centro: ridisegnato con autorizzazione da B. Hileman, Chemical & Engineering News, 27, aprile, 1992. In basso: da T.M.L. Wigley e S.C.B. Raper, *Implications for climate and sea level of revised IPCC emissions scenarios*, Nature, 357, 1992, pp. 330-332. Copyright © 1992 Macmillan Magazines



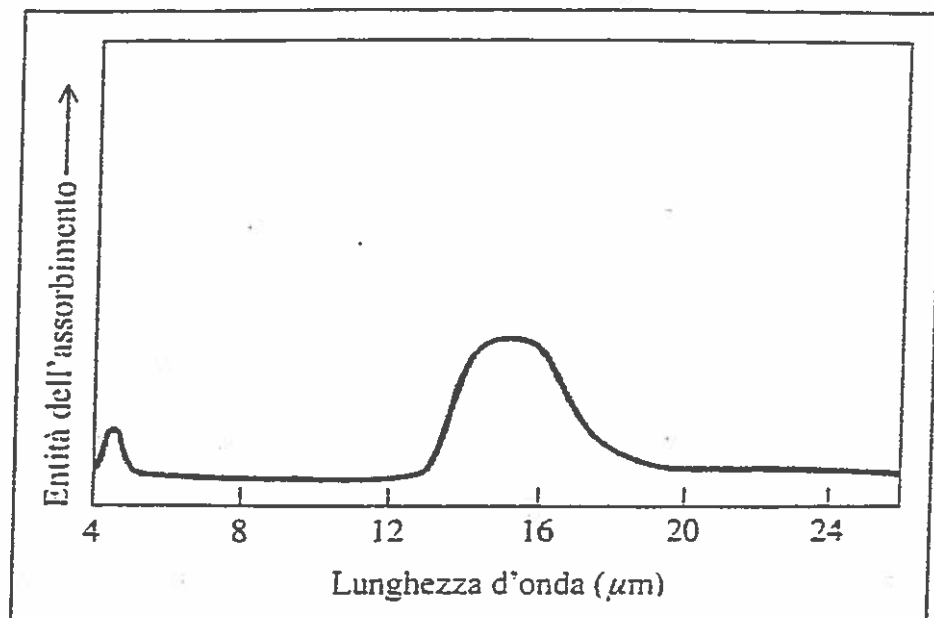
**Figura 4.1**

Distribuzione delle lunghezze d'onda delle radiazioni emesse dal Sole (curva tratteggiata) e dalla superficie e troposfera della Terra (linea continua). (Fonte: J. Gribbin, *Inside science: The greenhouse effect*, New Scientist, supplemento all'edizione del 22 ottobre, 1988.)



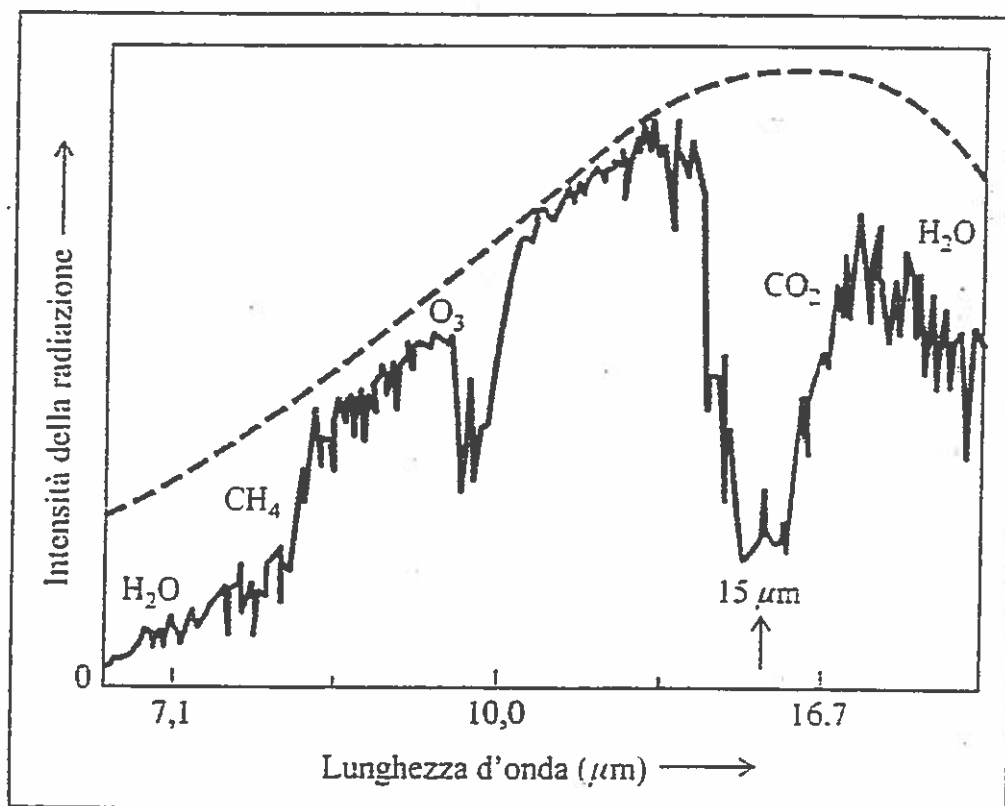
**Figura 4.2**

Schema degli eventi che determinano l'effetto serra nella troposfera terrestre.



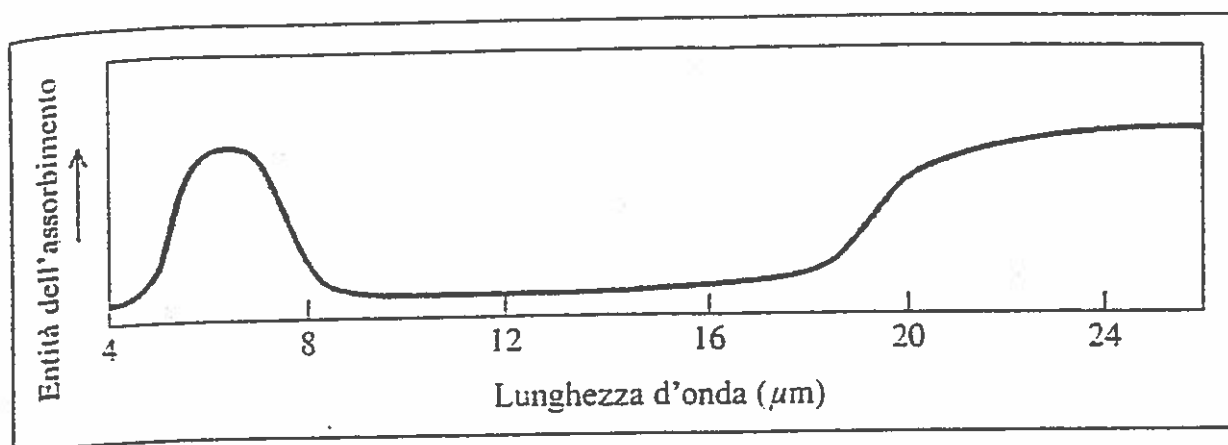
**Figura 4.4**

Spettro di assorbimento nell'infrarosso del biossido di carbonio.  
(Fonte: T.G. Spiro e W.M. Stigliani. *Environmental Issues in Chemical Perspective*, Albany. State University of New York Press, 1980.)



**Figura 4.5**

L'intensità effettiva (misurata sperimentalmente) della radiazione termica che lascia l'atmosfera terrestre (curva continua) confrontata con l'intensità che ci si attenderebbe in assenza di assorbimento da parte dei gas responsabili dell'effetto serra (curva tratteggiata). Sull'asse orizzontale sono indicate le lunghezze d'onda a cui si verifica il massimo assorbimento da parte dei gas. (Fonte: E.S. Nisbet, *Leaving Eden*, Cambridge, England, Cambridge University Press, 1991.)



**Figura 4.8**

Spettro di assorbimento nell'infrarosso delle molecole di acqua allo stato di vapore. La maggior parte dell'assorbimento nella banda dell'IR termico (4-50  $\mu\text{m}$ ) si verifica intorno a 6,3  $\mu\text{m}$ . (Fonte: T.G. Spiro e W.M. Stigliani, *Environmental Issues in Chemical Perspective*, Albany, State University of New York Press, 1980.)



**Tabella 4.8**

	Metano	Propano	Benzina	Cherosene	Olio comb.	Metanolo	Coke	Lignite	Idrogeno
% C	75	82	86	87	85	38	90	49	0
% H	25	18	14	13	12	12	3	4	100
LHV [kJ/kg]	50000	46350	43600	43500	41000	19700	34200	22000	120000
$\frac{m_{CO_2}}{LHV}$ [g/kWh]	198	234	260	264	274	255	347	294	0

Table 1: The different Fuel Cells that have been realized and are currently in use and development

	AFC (Alkaline)	PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane)	DMFC (Direct Methanol)	PAFC (Phosphoric Acid)	MCFC (Molten Carbonate)	SOFC (Solid Oxide)
Operating temp. (°C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000 low temperature (500-600) possible
Anode reaction	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Cathode reaction	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_3^{2-} + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Applications	Transportation Space Military Energy storage systems			Combined heat and power for decentralised stationary power systems	Combined heat and power for stationary decentralised systems and for transportation (trains, boats, ...)	
Realised Power	Small plants 5-150kW modular	Small plants 5-250 kW modular	Small plants 5 kW	Small - medium sized plants 50kW - 11MW	Small power plants 100-kW- 2 MW	Small power plants 100-250kW
Charge Carrier in the Electrolyte	$OH^-$	$H^+$	$H^+$	$H^+$	$CO_3^{2-}$	$O^{2-}$

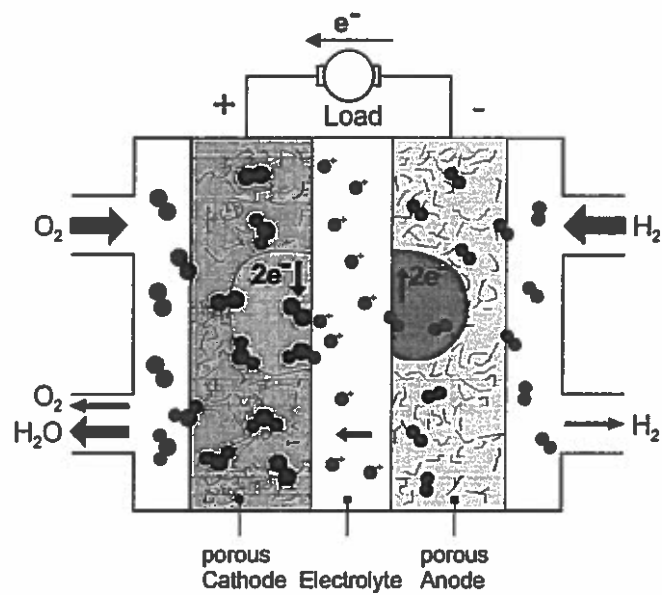


Fig. 1 Schematic drawing of a hydrogen/oxygen fuel cell and its reactions based on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC).